

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-107103

(43)Date of publication of application : 17.04.2001

(51)Int.Cl.

B22F 1/00
B22F 9/22
// H01G 4/12

(21)Application number : 11-324501

(71)Applicant : SAKAI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 08.10.1999

(72)Inventor : YONEDA MINORU
MIZUTANI HIDETO
SUGAYA TOSHIHIRO
URASUMI HIROYOSHI
HONDA CHIYO
KAMISAKA NARIFUMI
NAGANO KAZUHIKO

(54) SPHERICAL NICKEL POWDER AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing a spherical nickel powder suitably used as a material for an inner electrode for multilayer capacitor.

SOLUTION: At least either selected between $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$) and $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$) is added to spherical nickel or to a spherical nickel compound. The resultant mixture is subjected to reduction treatment in a hydrogen atmosphere and/or further to heating treatment under a nonoxidizing atmosphere after reduction. By means of a series of these heating treatments, the coarsening of nickel particles as well as the mutual fusion of nickel particles can be prevented.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-107103

(P2001-107103A)

(43)公開日 平成13年4月17日(2001.4.17)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
B 2 2 F 1/00		B 2 2 F 1/00	M 4 K 0 1 7
9/22		9/22	G 4 K 0 1 8
// H 0 1 G 4/12	3 6 1	H 0 1 G 4/12	3 6 1 5 E 0 0 1

審査請求 未請求 請求項の数13 書面 (全 19 頁)

(21)出願番号 特願平11-324501

(22)出願日 平成11年10月8日(1999.10.8)

(71)出願人 000174541

堺化学工業株式会社

大阪府堺市戎之町西1丁1番23号

(72)発明者 米田 稔

大阪府堺市戎島町5丁1番地 堺化学工業株式会社内

(72)発明者 水谷 英人

大阪府堺市戎島町5丁1番地 堺化学工業株式会社内

(72)発明者 菅谷 俊宏

大阪府堺市戎島町5丁1番地 堺化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 球状ニッケル粉末、及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】積層コンデンサー用内部電極として好適に用いることが出来る球状ニッケル粉末の製造方法を提供することである。

【解決手段】 球状ニッケルまたは球状ニッケル化合物に、 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$)、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$)より選ばれた少なくとも1種以上を添加し、水素雰囲気中で還元処理、及びもしくは還元後さらに非酸化性雰囲気下で加熱処理し、この一連の加熱処理を通じて、ニッケル粒子同士の融着、巨大化を防止する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$)、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$) より選ばれた少なくとも1種以上を、無水物換算で0.01~30wt%含有する球状ニッケル粉末。

【請求項2】平均粒径が0.1~10 μm である請求項1記載の球状ニッケル粉末。

【請求項3】球状ニッケルまたは球状ニッケル化合物粉末に、 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$)、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$) より選ばれた少なくとも1種以上を、無水物換算で0.01~30wt%添加し混合する第1工程と、第1工程で得られた混合物中のニッケルを水素雰囲気中で加熱還元、及びもしくは還元後さらに非酸化性雰囲気下で加熱する第2工程とからなる請求項1~2に記載の球状ニッケル粉末の製造方法。

【請求項4】球状ニッケルまたは球状ニッケル化合物粉末に、 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$)、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$) より選ばれた少なくとも1種以上を、無水物換算で0.01~30wt%添加し混合する第1工程と、第1工程で得られた混合物中のニッケルを水素雰囲気中で加熱還元、及びもしくは還元後さらに非酸化性雰囲気下で加熱する第2工程と、第1工程で混合された、 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$)、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$) より選ばれた少なくとも1種以上を、球状ニッケルまたは球状ニッケル化合物から分離、除去する第3工程とからなる請求項1~2に記載の球状ニッケル粉末の製造方法。

【請求項5】第1工程における混合が、粉体同士で行う請求項3~4に記載の球状ニッケル粉末の製造方法。

【請求項6】第1工程における混合が、球状ニッケルまたは球状ニッケル化合物粉末の懸濁液に、 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$)、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$) より選ばれた少なくとも1種以上を与える前駆体水溶液を添加した後、酸またはアルカリを添加することにより、沈殿を生成させて行う請求項3~4に記載の球状ニッケル粉末の製造方法。

【請求項7】第1工程における混合が、球状ニッケルまたは球状ニッケル化合物粉末の懸濁液に酸またはアルカリを添加した後、 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$)、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$) より選ばれた少なくとも1種以上を与える前駆体水溶液を添加することにより、沈殿を生成させて行う請求項3~4に記載の球状ニッケル粉末の製造方法。

【請求項8】第1工程における混合が、球状ニッケルまたは球状ニッケル化合物粉末の懸濁液に、 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$)、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$) より選ばれた少なくとも1種以上を与える前駆体水溶液と、酸またはアルカリ水溶液とを同時に添加することにより、沈殿を生成させて行う請求項3~4に記載の球状ニッケル粉末の製造方法。

【請求項9】第1工程における混合が、球状ニッケルまたは球状ニッケル化合物の懸濁液に、 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$)、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$) より選ばれた少なくとも1種以上を与える前駆体水溶液を添加した後、スプレードライヤーで乾燥させて行う請求項3~4に記載の球状ニッケル粉末の製造方法。

【請求項10】第2工程における加熱還元が、300℃~1000℃で行う請求項3~4に記載の球状ニッケル粉末の製造方法。

【請求項11】第2工程における非酸化性雰囲気下での加熱が、700℃~1500℃で行う請求項3~4に記載の球状ニッケル粉末の製造方法。

【請求項12】ニッケル化合物が、酸化ニッケル、炭酸ニッケルおよび水酸化ニッケルより選ばれた少なくとも1種である請求項3~11のいずれかに記載の球状ニッケル粉末の製造方法。

【請求項13】得られた球状ニッケル粉末が、平均粒径0.1~10 μm である請求項3~12のいずれかに記載の球状ニッケル粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は球状ニッケル微粉末の製造方法に関し、詳しくは、平均粒径が0.1 μm から10 μm の範囲にあり、粒度分布の狭い球状のニッケル微粉末であって、例えば、積層セラミックコンデンサ内部電極として好適に用いることができる球状ニッケル微粉末の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子部品の小型化高容量化が進展するにつれて、積層セラミックコンデンサも、小型化高容量化が一層強く求められるに至っている。積層セラミックコンデンサは、チタン酸バリウム等のセラミック誘電体粉末とプロピニルブチラール等のバインダーとからなる誘電体グリーンシートにパラジウム、白金などのような内部電極のための貴金属粉末を含むペーストを印刷し、乾燥して、内部電極が交互に重なるように積層し、熱圧着し、次いで、これを適宜の寸法に裁断した後、約1300℃の温度で焼成して、脱バインダーしつつ、内部電極とセラミック誘電体とを焼結させ、この後、銀等の外部電極を形成して、製造される。

【0003】従って、内部電極のための金属としては、セラミック誘電体が焼結する温度において溶融せず、しかも、酸化されないものであることが必要であり、かくして、従来、上述したように、白金やパラジウム等、高価な貴金属が用いられており、積層セラミックコンデンサも、高価とならざるを得ない。

【0004】そこで、近年、卑金属あるニッケルを内部電極とする低廉な積層セラミックコンデンサが白金やパラジウムを内部電極とする上記高価な積層セラミックコンデンサに替わるものとして、実用化への研究が種々

行なわれているが、ここに、大きな問題がある。

【0005】積層セラミックコンデンサの内部電極は、内部電極に用いる金属粉の大きさによって制約を受け、その金属粉の粒径よりも薄くすることができない。内部電極の厚みは、通常、 $1\sim 2\mu\text{m}$ であるので、粒径が $1\mu\text{m}$ より大きい粒子を用いるときは、電極層が不均一となり、導通不良を起こすおそれがあり、また、積層工程において、内部電極層が誘電体層を貫通して、絶縁不良を起こしたりする。従って、積層セラミックコンデンサの内部電極に用いるニッケル粉は、積層コンデンサ作成時の耐酸化性を向上させるためニッケルとしての結晶性が高く、粒径が $0.1\sim 1\mu\text{m}$ 程度であり、充填性をも考慮すれば、粒度分布が狭いものであることが強く求められる。

【0006】このため従来、このような特性を有するニッケル微粉末を得る方法が種々提案されている。これらは大別すると以下のように分類される。(1)、酸化ニッケルなどのニッケル化合物粉末を水素ガスにより還元処理する乾式還元法、(2)、ニッケル塩水溶液、又はニッケル化合物スラリーをpH、温度等を制御下にヒド

ラジンなどを用いて還元する湿式還元法、(3)、ニッケル塩水溶液を超音波や2流体ノズルで霧化し、還元雰囲気下に加熱してニッケル粉末を得る噴霧分解法、および(4)、高温下に塩化ニッケル蒸気を水素還元してニッケル粉末を得るCVD法。

【0007】上記製造方法において、乾式還元法、噴霧分解法、およびCVD法では、 $10\mu\text{m}$ 以下の粒径の均一な球状粒子を得ることが困難であり、これらの方法によって $10\mu\text{m}$ 以下の粒子を得る場合、分級が不可避であり、かつ $10\mu\text{m}$ 以下の粒子の歩留りが悪く、得られるニッケル粉末は非常に高価となる。

【0008】また、湿式還元法では、一般に還元反応は、急速に進行するため、得られるニッケル粉末の粒径は、過度に小さくなりやすいため、有機酸やアンモニアなどの錯体形成剤を添加して還元反応速度をコントロールしている。しかし、このような錯体形成剤を使用すると、その廃液処理が困難で、得られるニッケル粉末は非常に高価となる。仮にまた、このようにして目的の球状ニッケルが得られたとしても、その結晶性は低く、実用に耐えないものとなり、それを避けるために非酸化性雰囲気下での焼成が必要となるが、その場合には、前記乾式還元法と同様の問題が避けられない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、球状ニッケル微粉末の製造における上述した問題を解決するためになされたものであって、ニッケルとしての結晶性が高く、平均粒径が $0.1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ の範囲にあり、粒度分布の狭い球状のニッケル微粉末であって、例えば、積層セラミックコンデンサ内部電極として好適に用いることができる球状ニッケル微粉末の製造方法を提供する

ことを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明による球状ニッケル粉末の製造方法は、 $\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n\geq 0$)、 $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n\geq 0$) より選ばれた少なくとも1種以上を、無水物換算で $0.01\sim 30\text{wt}\%$ 添加し混合する第1工程と、第1工程で得られた混合物中のニッケルを水素雰囲気中で加熱還元、及びもしくは還元後さらに非酸化性雰囲気下で加熱する第2工程とからなることを特徴とする。

【0011】また、球状ニッケル、または球状ニッケル化合物粉末に、 $\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n\geq 0$)、 $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n\geq 0$) より選ばれた少なくとも1種以上を、無水物換算で $0.01\sim 30\text{wt}\%$ 添加する第1工程と、第1工程で得られた混合物中のニッケルを水素雰囲気中で加熱還元、及びもしくは還元後さらに非酸化性雰囲気下で加熱する第2工程と、第2工程で得られた混合物を酸、あるいはアルカリで洗浄し、第1工程で混合された、 $\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n\geq 0$)、 $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n\geq 0$) より選ばれた少なくとも1種以上を、球状ニッケルより分離、除去する第3工程とからなることを特徴とする。

【0012】ここで前述した第1工程における混合は、粉末同士で行なうことができるが、好ましくは、(1)球状ニッケルまたは球状ニッケル化合物粉末の懸濁液に $\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n\geq 0$)、 $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n\geq 0$) より選ばれた少なくとも1種以上を与える前駆体水溶液を添加した後、酸またはアルカリを添加することにより沈殿を生成させて行なう、(2)球状ニッケルまたは球状ニッケル化合物粉末の懸濁液に、酸またはアルカリを添加した後、 $\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n\geq 0$)、 $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n\geq 0$) より選ばれた少なくとも1種以上を与える前駆体水溶液を添加することにより、沈殿を生成させて行なう、(3)球状ニッケルまたは、球状ニッケル化合物粉末の懸濁液に、 $\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n\geq 0$)、 $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n\geq 0$) より選ばれた少なくとも1種以上を与える前駆体水溶液と、酸またはアルカリ水溶液とを同時に添加することにより、沈殿を生成させて行なう、(4)球状ニッケル、または球状ニッケル化合物粉末の懸濁液に、 $\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n\geq 0$)、 $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n\geq 0$) より選ばれた少なくとも1種以上を与える前駆体水溶液を添加した後スプレードライヤーで乾燥させて行なうことができる。

【0013】また、(1)第2工程における加熱還元は、 $300^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ で行ない、(2)第2工程における非酸化性雰囲気下での加熱は、 $700^\circ\text{C}\sim 1500^\circ\text{C}$ で行なうことが好ましい。

【0014】さらに、(1)前述した、 $\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n\geq 0$)、 $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n\geq 0$) より

選ばれた少なくとも1種以上、及びそれらを与える前駆体としては、二酸化ケイ素(SiO_2)、オルトケイ酸($\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、メタケイ酸($\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、オルトケイ酸ナトリウム(Na_4SiO_4)、メタケイ酸カリウム(K_2SiO_3)、メタケイ酸ナトリウム(Na_2SiO_3)、および酸化アルミニウム(Al_2O_3)、含水酸化アルミニウム($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n \geq 1$)、アルミン酸ナトリウム(NaAlO_2)、硝酸アルミニウム($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)、硫酸アルミニウム($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$)、塩化アルミニウム($\text{AlCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)などを好ましく用いることが出来る。又、(2) ニッケル化合物は、酸化ニッケル(NiO)、炭酸ニッケル(NiCO_3)および水酸化ニッケル($\text{Ni}(\text{OH})_2$)などを好ましく用いることが出来る。

【0015】尚、得られた球状ニッケル粉末は平均粒径が0.1~10 μm であることが好ましい。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明者らは、上記問題を解決するべく鋭意研究をおこない、(1) 上記従来の乾式還元法において、ニッケル化合物を水素ガスにより還元処理する際、10 μm 以下の粒子の歩留りが悪いのは、生成したニッケル粉末同士の焼結や融着による粒子の粗大化がおこっているためであること、(2) $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$) や $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$) が、上記焼結、融着を防止する効果があること、および(3) $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$) や $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$) などの化合物が、酸およびとくにアルカリに溶解し、ニッケル粉末からの分解除去が可能なることを見出した。

【0017】すなわち、本発明の球状ニッケル粉末の製造方法は、球状ニッケル、またはニッケル化合物粉末に $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$)、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$) より選ばれた少なくとも1種以上を無水物換算で0.01~30wt%添加する第1工程と、第1工程で得られた、混合物中のニッケルを水素雰囲気中で加熱、還元、及びもしくは還元後、混合物中のニッケル粒子の結晶性をさらに向上させるために、該混合物を非酸化性雰囲気中で粒子の粗大化を防止しつつ加熱する第2工程とからなる。

【0018】本発明の更なる発明の球状ニッケル粉末の製造方法は、第1工程と第2工程によって得られた混合物を酸、あるいはアルカリで洗浄し、第1工程で混合された $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$)、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$) より選ばれた少なくとも1種以上を、球状ニッケルより分離、除去する第3工程とからなる。

【0019】以下の各工程について詳述する。

【0020】球状ニッケルおよび球状ニッケル化合物粉末

球状ニッケルおよび球状ニッケル化合物粉末は、公知の

方法で調整することが出来る。球状ニッケルは、前述した湿式還元法により調整することが出来る。すなわち、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロースあるいはゼラチンなどの保護コロイドの存在下、ニッケル塩水溶液を加熱、攪拌しつつ、ヒドラジンを滴下することによって液中に球状のニッケル粒子を析出させ、これらを濾過、水洗し、乾燥させることによって、結晶性は低い球状のニッケル粒子を得ることが出来る。又、球状ニッケル化合物粉末は、例えばエマルジョン法を用いた塩基性炭酸ニッケルの球状前駆体及び、これらを、球状性を維持するために、空気中で比較的低温で熱分解して得られる、球状の酸化ニッケルなどを、好ましく用いることが出来る。

【0021】添加、混合

添加、混合に供にされる $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$)、あるいは $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$) 及びそれらを与える前駆体は、二酸化ケイ素(SiO_2)、オルトケイ酸($\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、メタケイ酸($\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、オルトケイ酸ナトリウム(Na_4SiO_4)、メタケイ酸カリウム(K_2SiO_3)、メタケイ酸ナトリウム(Na_2SiO_3)、アルミン酸ナトリウム(NaAlO_2)、硝酸アルミニウム($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)、硫酸アルミニウム($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$)、塩化アルミニウム($\text{AlCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)などである。また、球状ニッケル、及び球状ニッケル化合物は例えば、公知の方法で調製される球状のニッケル、酸化ニッケル、炭酸ニッケル、及び水酸化ニッケルなどであるが、好ましくは前述したようなものが用いられる。

【0022】 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$)、又は $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$) などの化合物は、還元及び還元後の非酸化性雰囲気下での加熱中、固体として存在し、還元によって生成したニッケル粒子同士の焼結や融着を防止する効果があり、該ニッケル粒子が粗大化するのを防止する。また $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$)、又は $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$) などの化合物は、酸、及びとくにアルカリに溶解し、ニッケル粒子と分離することが可能である。

【0023】これら化合物の焼結あるいは、融着防止効果を有効に発揮させるためには $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$)、又は $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$) などの化合物粉末と、ニッケル化合物粉末とをよく混合し、 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$)、又は $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$) などの化合物粒子をニッケル化合物粒子中に充分均一に分散させることが重要である。そのため例えば、次のような方法が好ましく用いられる。

【0024】水に不溶性の $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$)、又は $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$) などの化合物粉末(酸化物、水酸化物、炭酸塩など)と球状ニッケル、あるいは球状ニッケル化合物粉末を水にリバルブ

し、攪拌混合するか、あるいはボールミル、ビーズミル中で粉碎混合する。あるいは、水にリバルブした $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$)、又は $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$)などの化合物粉末、および同じくニッケル化合物粉末をボールミル、ビーズミルなどを用いて別々に粉碎し、引き続き両者を軽く混合粉碎する。いずれにしても、この粉碎によって、球状ニッケル及び球状ニッケル化合物の球状性が破壊されないように注意深く粉碎条件は選択されなければならない。

【0025】球状ニッケル、または球状ニッケル化合物粉末をボールミルあるいはビーズミルなどを用いて十分分散させた懸濁液に、 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$)、又は $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$)などの化合物の前駆体水溶液を添加した後、酸またはアルカリ水溶液を添加し、 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$)、又は $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$)などの化合物の沈殿を生成させて混合する。

【0026】球状ニッケルまたは球状ニッケル化合物粉末をボールミルあるいはビーズミルなどを用いて十分分散させた懸濁液に、酸またはアルカリ水溶液を添加した後、 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$)、又は $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$)などの化合物の前駆体水溶液を添加し、 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$)、又は $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$)などの化合物の沈殿を生成させて混合する。

【0027】球状ニッケルまたは球状ニッケル化合物粉末をボールミルあるいはビーズミルなどを用いて十分分散させた懸濁液に、 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$)、又は $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$)などの化合物の前駆体水溶液と、酸またはアルカリ水溶液とを同時に添加し、 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$)、又は $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$)などの化合物の沈殿を生成させて混合する。

【0028】球状ニッケルまたは球状ニッケル化合物粉末をボールミルあるいはビーズミルなどを用いて十分分散させた懸濁液に、 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$)、又は $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$)などの化合物の前駆体水溶液を添加した後、スプレードライヤーで乾燥させて混合する。

【0029】このようにして得られた湿式混合物を濾過、水洗し、乾燥粉碎などを適宜行い還元などの加熱処理に供する。

【0030】還元処理

還元時の加熱温度は $300^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ が好ましい。加熱温度が 300°C 以下では、十分に還元が進まず未還元の前駆体化合物が残存する。また一方、加熱温度が 1000°C を超えると、本来、六方晶であるニッケルの晶癖が支配的となり、球状性が著しく崩れる。また同時に、このような高温での水素ガス還元炉は、材質的にも構造的にも高価なものとならざるを得ず好ましくない。

【0031】非酸化雰囲気下での加熱処理

そこで、最初の水素による還元は、比較的低温で長時間かけて十分に行ない、しかる後、 N_2 などの非酸化性雰囲気下で高温で焼きしめ、結晶性を向上させることなどの対策を必要に応じて取ることが出来る。この場合、加熱温度は $700^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$ が好ましい。加熱温度が 700°C 以下では、ニッケルの結晶性の向上が十分でなく、一方加熱温度が 1500°C 以上となると、ニッケル粉末粒子が液滴となり、また $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$)、又は $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$)などの化合物粒子が焼結と融着を起こすため、ニッケル粒子の粗大化が進行し、かつ球状性を維持することが困難となる。

【0032】 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$)、又は $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$)などの化合物の分離、除去

こうして得られた加熱物は、必要に応じて酸、もしくはアルカリによって洗浄し、そこに含まれる $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$)、又は $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$)などの化合物を溶解し、ニッケル粉末から分離、除去する。ここで使用する酸及びアルカリの種類、使用量は、特に制限はないが、ニッケル粉末粒子自身の溶出を極力抑制するようにしなければならない。

【0033】以下に前駆体の具体的な調製例を示すが、これら前駆体の調製は、調製例によって何ら限定されるものではない。

【0034】球状前駆体の調製1

球状ニッケルの調製

ゼラチン20gに500mlの水を加え、 60°C に加熱して溶解させた。この液に、市販の塩化ニッケル($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)100gを400mlの水に予め溶解させた液を加え、全量を1000mlとし、よく攪拌混合し、ニッケルとして、 0.42mol/L の水溶液を調製した。この水溶液を 80°C まで加熱し、市販のヒドラジン60g(ニッケル/ヒドラジン=1/3モル比)をすばやく添加し、さらに触媒として硝酸パラジウム(50g/L as Pd)水溶液を数滴加え、反応を開始させ 80°C で2時間攪拌して、ニッケルのコロイド水溶液を得た。

【0035】このようにして得られたニッケルコロイド水溶液650gにHLB値が15ノニオン系活面活性剤ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート(花王(株)製レオドールTW-O120)5gを加え、 50°C にて攪拌して、溶解させた。別に、非水媒体として、沸点が約 280°C のスーパースクワラン(スクアテック(株)製スクワラン)350gにHLB値が4.3のノニオン系界面活性剤ソルビタンモノオレエート(花王(株)製レオドールSP-O10)10gを加え、 80°C にて攪拌して、溶解させた。

【0036】次に、界面活性剤を溶解させたニッケルコロイド水溶液と非水媒体とを混合し、ホモミキサー(特

殊機化工業(株)製)を用いて5000rpmで10分間攪拌し、W/O型のエマルジョンを調製した。

【0037】温度50℃において、このエマルジョンを20~30mmHgの減圧下に吸引して、水を蒸発させ、さらに、吸引を続けて、ニッケルの油中分離液を得た。この液を濾過し、ヘキサン、メタノール及び水の順序にて十分洗浄した後、温度100℃で2時間乾燥させて、平均粒径0.55μmの球状のニッケル粉末を得た。

【0038】このようにして得られた粒子は、X線回折の結果、金属ニッケルであることが確認された。このときのニッケル結晶子の大きさは223Å(オングストローム)であった。また、このようにして得られたニッケル粉末は、走査型電子顕微鏡写真によれば、球状かつよく分散していることが観察された。

【0039】球状前駆体の調製2

球状ニッケル化合物の調製

市販の塩基性炭酸ニッケル(NiCO₃・Ni(OH)2・4H₂O、以下、同じ)141gと炭酸水素アンモニウム(NH₄HCO₃)242gとを15%アンモニア水に加え、よく攪拌して、pHが9.5の塩基性炭酸ニッケルのアンモニア-炭酸水素アンモニウム水溶液(Niとして1.1モル/L濃度)を調製した。

【0040】このようにして得られたニッケル塩の水溶液200gにHLB値15のノニオン系界面活性剤ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート(花王(株)製レオドールTW-0120)30gを加え、50℃にて攪拌して、溶解させた。別に、非水媒体として、沸点約280℃のスーパースクワラン(スクアテック(株)製スクワラン)800gにHLB値4.3のノニオン系界面活性剤ソルビタンモノオレエート(花王(株)製レオドールSR-010)50gを加え、80℃にて攪拌して、溶解させた。

【0041】次に、上記界面活性剤を溶解させたニッケル塩水溶液と非水媒体とを混合し、ホモミキサー(特殊機化工業(株)製)を用いて5000rpmで5分間攪拌し、これを2回繰り返して、W/O型のエマルジョンを調製した。

【0042】温度50℃において、このエマルジョンを20~30mmHgの減圧下に吸引して、アンモニアと炭酸ガスを主成分とする気化性成分を蒸発させて、エマルジョンの液滴中に塩基性炭酸ニッケルを沈殿させた。その後、更に、上記減圧下にエマルジョンを吸引し、水を主成分とする気化性成分を蒸発させて、エマルジョンの液滴中に生じた塩基性炭酸ニッケルの球状の粒子を油中乾燥した。

【0043】この塩基性炭酸ニッケルの粒子を遠心分離し、ヘキサン、メタノール及び水の順序にて洗浄した後、温度100℃で2時間乾燥させて、平均粒径0.55μmの均一な塩基性炭酸ニッケルの球状粒子の粉末を

得た。このようにして得られた塩基性炭酸ニッケル粒子は、走査型電子顕微鏡写真によれば、球状かつよく分散していることが観察された。

【0044】球状前駆体の調製3

前駆体の調製2によって得られた塩基性炭酸ニッケルを、空气中、20℃/Hrの昇温速度で、500℃まで昇温し、500℃で3時間保持することによって熱分解し、平均粒径0.45μmの均一微細な球状の酸化ニッケル粒子粉末を得た。このようにして得られた塩基性炭酸ニッケル粒子は、走査型電子顕微鏡写真によれば、球状かつよく分散していることが観察された。

【0045】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明について詳述するが本発明は、これら実施例により何ら限定されるものではない。

【0046】実施例1

前駆体の調製1によって得た球状ニッケル(Ni)5.0gとイオン交換水20mLに1mmφジルコニアビーズ70gを加えて、遊星ミルで、100rpm、5分間粉碎処理をした。粉碎後、ジルコニアビーズを分離し、十分に洗浄して、Niを全量回収したNiスラリーを得た。このスラリーにメタケイ酸ナトリウム水溶液(Na₂SiO₃、100g/L as SiO₂)2.5mLを添加してよく攪拌した。このスラリーを攪拌しながら氷冷し、10%HClをゆっくり滴下し中和し、沈殿を生成させた。得られた沈殿を含む固形分を濾過、洗浄し、110℃で一晩乾燥することによって、Niに対してSiO₂を5wt%混合させたニッケル粉末を得た。更に、これら乾燥物をメノウ乳鉢を用いて粉碎し、水素気流中900℃、3時間還元処理をした。還元後冷却し、5%O₂/N₂ガスを50℃で1時間流通させ、還元したニッケルの安定化処理を行なった。このようにして得られたニッケルの結晶子径は885Å(オングストローム)であり、平均粒径は0.42μmであった。又、走査型電子顕微鏡写真により粒子は球状かつ、よく分散していることが観察された。

【0047】実施例2

前駆体の調製2によって得た球状の塩基性炭酸ニッケル(以下NiBCと記す。43% as Ni)11.6gとイオン交換水20mLに1mmφジルコニアビーズ70gを加えて、遊星ミルで、100rpm、10分間粉碎処理をした。粉碎後、ジルコニアビーズを分離し、十分に洗浄して、NiBCを全量回収したNiBCスラリーを得た。このスラリーにメタケイ酸ナトリウム水溶液(Na₂SiO₃、100g/L as SiO₂)2.5mLを添加してよく攪拌した。このスラリーを攪拌しながら氷冷し、10%HClをゆっくり滴下し中和し、沈殿を生成させた。得られた沈殿を含む固形分を濾過、洗浄し、110℃で一晩乾燥することによって、Niに対してSiO₂を5wt%混合させたNiBC粉末

を得た。更に、これら乾燥物をメノウ乳鉢を用いて粉碎し、水素気流中900℃、3時間還元処理をした。還元後冷却し、5%O₂/N₂ガスを50℃で1時間流通させ、還元したニッケルの安定化処理を行なった。このようにして得られたニッケルの結晶子径は910Å（オングストローム）であり、平均粒径は0.39μmであった。又、走査型電子顕微鏡写真により粒子は球状かつ、よく分散していることが観察された。

【0048】実施例3

前駆体の調製3によって得た球状の酸化ニッケル(NiO) 6.4gとイオン交換水20mLに1mmφジルコニアビーズ70gを加えて、遊星ミルで、200rpm、10分間粉碎処理をした。粉碎後、ジルコニアビーズを分離し、十分に洗浄して、NiOを全量回収したNiOスラリーを得た。このスラリーにメタケイ酸ナトリウム水溶液(Na₂SiO₃、100g/L as SiO₂) 2.5mlを添加してよく攪拌した。このスラリーを攪拌しながら氷冷し、10%HClをゆっくり滴下し中和し、沈殿を生成させた。得られた沈殿を含む固形分を濾過、洗浄し、110℃で一晩乾燥することによって、Niに対してSiO₂を5wt%混合させた酸化ニッケル粉末を得た。更に、これら乾燥物をメノウ乳鉢を用いて粉碎し、水素気流中900℃、3時間還元処理をした。還元後冷却し、5%O₂/N₂ガスを50℃で1時間流通させ、還元したニッケルの安定化処理を行なった。このようにして得られたニッケルの結晶子径は893Å（オングストローム）であり、平均粒径は0.45μmであった。又、走査型電子顕微鏡写真により粒子は球状かつ、よく分散していることが観察された。

【0049】実施例4

前駆体の調製1によって得た球状ニッケル(Ni) 5.0gとイオン交換水20mLに1mmφジルコニアビーズ70gを加えて、遊星ミルで、100rpm、5分間粉碎処理をした。粉碎後、ジルコニアビーズを分離し、十分に洗浄して、Niを全量回収したNiスラリーを得た。このスラリーに硝酸アルミニウム水溶液(Al(NO₃)₃、50g/L as Al₂O₃) 5.0mlを添加してよく攪拌した。このスラリーを攪拌しながら氷冷し、2%NH₃をゆっくり滴下し中和し、沈殿を生成させた。得られた沈殿を含む固形分を濾過、洗浄し、110℃で一晩乾燥することによって、Niに対してAl₂O₃を5wt%混合させた酸化ニッケル粉末を得た。更に、これら乾燥物をメノウ乳鉢を用いて粉碎し、水素気流中900℃、3時間還元処理をした。還元後冷却し、5%O₂/N₂ガスを50℃で1時間流通させ、還元したニッケルの安定化処理を行なった。このようにして得られたニッケルの結晶子径は896Å（オングストローム）であり、平均粒径は0.38μmであった。又、走査型電子顕微鏡写真により粒子は球状かつ、よく分散していることが観察された。

【0050】実施例5

前駆体の調製2によって得た球状の塩基性炭酸ニッケル(以下NiBCと記す。43% as Ni) 11.6gとイオン交換水20mLに1mmφジルコニアビーズ70gを加えて、遊星ミルで、100rpm、10分間粉碎処理をした。粉碎後、ジルコニアビーズを分離し、十分に洗浄して、NiBCを全量回収したNiBCスラリーを得た。このスラリーに硝酸アルミニウム水溶液(Al(NO₃)₃、50g/L as Al₂O₃) 5.0mlを添加してよく攪拌した。このスラリーを攪拌しながら氷冷し、2%NH₃をゆっくり滴下し中和し、沈殿を生成させた。得られた沈殿を含む固形分を濾過、洗浄し、110℃で一晩乾燥することによって、Niに対してAl₂O₃を5wt%混合させたNiBC粉末を得た。更に、これら乾燥物をメノウ乳鉢を用いて粉碎し、水素気流中900℃、3時間還元処理をした。還元後冷却し、5%O₂/N₂ガスを50℃で1時間流通させ、還元したニッケルの安定化処理を行なった。このようにして得られたニッケルの結晶子径は921Å（オングストローム）であり、平均粒径は0.40μmであった。又、走査型電子顕微鏡写真により粒子は球状かつ、よく分散していることが観察された。

【0051】実施例6

前駆体の調製3によって得た球状の酸化ニッケル(NiO) 6.4gとイオン交換水20mLに1mmφジルコニアビーズ70gを加えて、遊星ミルで、200rpm、10分間粉碎処理をした。粉碎後、ジルコニアビーズを分離し、十分に洗浄して、NiOを全量回収したNiOスラリーを得た。このスラリーに硝酸アルミニウム水溶液(Al(NO₃)₃、50g/L as Al₂O₃) 5.0mlを添加してよく攪拌した。このスラリーを攪拌しながら氷冷し、2%NH₃をゆっくり滴下し中和し、沈殿を生成させた。得られた沈殿を含む固形分を濾過、洗浄し、110℃で一晩乾燥することによって、Niに対してAl₂O₃を5wt%混合させた酸化ニッケル粉末を得た。更に、これら乾燥物をメノウ乳鉢を用いて粉碎し、水素気流中900℃、3時間還元処理をした。還元後冷却し、5%O₂/N₂ガスを50℃で1時間流通させ、還元したニッケルの安定化処理を行なった。このようにして得られたニッケルの結晶子径は922Å（オングストローム）であり、平均粒径は0.51μmであった。又、走査型電子顕微鏡写真により粒子は球状かつ、よく分散していることが観察された。

【0052】実施例7

前駆体の調製3によって得た球状の酸化ニッケル(NiO) 6.4gとイオン交換水20mLに1mmφジルコニアビーズ70gを加えて、遊星ミルで、200rpm、10分間粉碎処理をした。粉碎後、ジルコニアビーズを分離し、十分に洗浄して、NiOを全量回収したNiOスラリーを得た。このスラリーにメタケイ酸ナトリ

ウム水溶液 (Na_2SiO_3 , 100 g/L as SiO_2) 1.5 ml を添加してよく攪拌した。このスラリーを攪拌しながら氷冷し、10% HCl をゆっくり滴下し中和し、沈殿を生成させた。得られた沈殿を含む固形分を濾過、洗浄し、110℃で一晩乾燥することによって、Ni に対して SiO_2 を 3 wt % 混合させた酸化ニッケル粉末を得た。更に、これら乾燥物をメノウ乳鉢を用いて粉碎し、水素気流中 900℃、3 時間還元処理をした。還元後冷却し、5% O_2/N_2 ガスを 50℃で 1 時間流通させ、還元したニッケルの安定化処理を行なった。このようにして得られたニッケルの結晶子径は 933 Å (オングストローム) であり、平均粒径は 0.63 μm であった。又、走査型電子顕微鏡写真により粒子は球状かつ、よく分散していることが観察された。

【0053】実施例 8

前駆体の調製 3 によって得た球状の酸化ニッケル (NiO) 6.4 g とイオン交換水 20 mL に 1 mm φ ジルコニアビーズ 70 g を加えて、遊星ミルで、200 rpm、10 分間粉碎処理をした。粉碎後、ジルコニアビーズを分離し、十分に洗浄して、NiO を全量回収した NiO スラリーを得た。このスラリーにメタケイ酸ナトリウム水溶液 (Na_2SiO_3 , 100 g/L as SiO_2) 5.0 ml を添加してよく攪拌した。このスラリーを攪拌しながら氷冷し、10% HCl をゆっくり滴下し中和し、沈殿を生成させた。得られた沈殿を含む固形分を濾過、洗浄し、110℃で一晩乾燥することによって、Ni に対して SiO_2 を 10 wt % 混合させた酸化ニッケル粉末を得た。更に、これら乾燥物をメノウ乳鉢を用いて粉碎し、水素気流中 900℃、3 時間還元処理をした。還元後冷却し、5% O_2/N_2 ガスを 50℃で 1 時間流通させ、還元したニッケルの安定化処理を行なった。このようにして得られたニッケルの結晶子径は 905 Å (オングストローム) であり、平均粒径は 0.45 μm であった。又、走査型電子顕微鏡写真により粒子は球状かつ、よく分散していることが観察された。

【0054】実施例 9

前駆体の調製 3 によって得た球状の酸化ニッケル (NiO) 6.4 g とイオン交換水 20 mL に 1 mm φ ジルコニアビーズ 70 g を加えて、遊星ミルで、200 rpm、10 分間粉碎処理をした。粉碎後、ジルコニアビーズを分離し、十分に洗浄して、NiO を全量回収した NiO スラリーを得た。このスラリーにメタケイ酸ナトリウム水溶液 (Na_2SiO_3 , 100 g/L as SiO_2) 10.0 ml を添加してよく攪拌した。このスラリーを攪拌しながら氷冷し、10% HCl をゆっくり滴下し中和し、沈殿を生成させた。得られた沈殿を含む固形分を濾過、洗浄し、110℃で一晩乾燥することによって、Ni に対して SiO_2 を 20 wt % 混合させた酸化ニッケル粉末を得た。更に、これら乾燥物をメノウ乳鉢を用いて粉碎し、水素気流中 900℃、3 時間還元

処理をした。還元後冷却し、5% O_2/N_2 ガスを 50℃で 1 時間流通させ、還元したニッケルの安定化処理を行なった。このようにして得られたニッケルの結晶子径は 875 Å (オングストローム) であり、平均粒径は 0.38 μm であった。又、走査型電子顕微鏡写真により粒子は球状かつ、よく分散していることが観察された。

【0055】実施例 10

前駆体の調製 3 によって得た球状の酸化ニッケル (NiO) 6.4 g とイオン交換水 20 mL に 1 mm φ ジルコニアビーズ 70 g を加えて、遊星ミルで、200 rpm、10 分間粉碎処理をした。粉碎後、ジルコニアビーズを分離し、十分に洗浄して、NiO を全量回収した NiO スラリーを得た。このスラリーに硝酸アルミニウム水溶液 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, 50 g/L as Al_2O_3) 3.0 ml を添加してよく攪拌した。このスラリーを攪拌しながら氷冷し、2% NH_3 をゆっくり滴下し中和し、沈殿を生成させた。得られた沈殿を含む固形分を濾過、洗浄し、110℃で一晩乾燥することによって、Ni に対して Al_2O_3 を 3 wt % 混合させた酸化ニッケル粉末を得た。更に、これら乾燥物をメノウ乳鉢を用いて粉碎し、水素気流中 900℃、3 時間還元処理をした。還元後冷却し、5% O_2/N_2 ガスを 50℃で 1 時間流通させ、還元したニッケルの安定化処理を行なった。このようにして得られたニッケルの結晶子径は 929 Å (オングストローム) であり、平均粒径は 0.65 μm であった。又、走査型電子顕微鏡写真により粒子は球状かつ、よく分散していることが観察された。

【0056】実施例 11

前駆体の調製 3 によって得た球状の酸化ニッケル (NiO) 6.4 g とイオン交換水 20 mL に 1 mm φ ジルコニアビーズ 70 g を加えて、遊星ミルで、200 rpm、10 分間粉碎処理をした。粉碎後、ジルコニアビーズを分離し、十分に洗浄して、NiO を全量回収した NiO スラリーを得た。このスラリーに硝酸アルミニウム水溶液 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, 50 g/L as Al_2O_3) 10.0 ml を添加してよく攪拌した。このスラリーを攪拌しながら氷冷し、2% NH_3 をゆっくり滴下し中和し、沈殿を生成させた。得られた沈殿を含む固形分を濾過、洗浄し、110℃で一晩乾燥することによって、Ni に対して Al_2O_3 を 10 wt % 混合させた酸化ニッケル粉末を得た。更に、これら乾燥物をメノウ乳鉢を用いて粉碎し、水素気流中 900℃、3 時間還元処理をした。還元後冷却し、5% O_2/N_2 ガスを 50℃で 1 時間流通させ、還元したニッケルの安定化処理を行なった。このようにして得られたニッケルの結晶子径は 910 Å (オングストローム) であり、平均粒径は 0.35 μm であった。又、走査型電子顕微鏡写真により粒子は球状かつ、よく分散していることが観察された。

【0057】実施例12

前駆体の調製3によって得た球状の酸化ニッケル(NiO) 6.4gとイオン交換水20mLに1mmφジルコニアビーズ70gを加えて、遊星ミルで、200rpm、10分間粉碎処理をした。粉碎後、ジルコニアビーズを分離し、十分に洗浄して、NiOを全量回収したNiOスラリーを得た。このスラリーに硝酸アルミニウム水溶液($Al(NO_3)_3$, 50g/L as Al_2O_3) 20.0mLを添加してよく攪拌した。このスラリーを攪拌しながら氷冷し、2% NH_3 をゆっくり滴下し中和し、沈殿を生成させた。得られた沈殿を含む固形分を濾過、洗浄し、110℃で一晩乾燥することによって、Niに対して Al_2O_3 を20wt%混合させた酸化ニッケル粉末を得た。更に、これら乾燥物をメノウ乳鉢を用いて粉碎し、水素気流中900℃、3時間還元処理をした。還元後冷却し、5% O_2/N_2 ガスを50℃で1時間流通させ、還元したニッケルの安定化処理を行った。このようにして得られたニッケルの結晶子径は881Å(オングストローム)であり、平均粒径は0.35μmであった。又、走査型電子顕微鏡写真により粒子は球状かつ、よく分散していることが観察された。

【0058】実施例13

前駆体の調製3によって得た球状の酸化ニッケル(NiO) 6.4gとイオン交換水20mLに1mmφジルコニアビーズ70gを加えて、遊星ミルで、200rpm、10分間粉碎処理をした。粉碎後、ジルコニアビーズを分離し、十分に洗浄して、NiOを全量回収したNiOスラリーを得た。このスラリーにメタケイ酸ナトリウム水溶液(Na_2SiO_3 , 100g/L as SiO_2) 2.5mLを添加してよく攪拌した。このスラリーを攪拌しながら氷冷し、10%HClをゆっくり滴下し中和し、沈殿を生成させた。得られた沈殿を含む固形分を濾過、洗浄し、110℃で一晩乾燥することによって、Niに対して SiO_2 を5wt%混合させた酸化ニッケル粉末を得た。更に、これら乾燥物をメノウ乳鉢を用いて粉碎し、水素気流中300℃、10時間還元処理をした。還元後冷却し、5% O_2/N_2 ガスを50℃で1時間流通させ、還元したニッケルの安定化処理を行った。このようにして得られたニッケルの結晶子径は220Å(オングストローム)であり、平均粒径は0.39μmであった。又、走査型電子顕微鏡写真により粒子は球状かつ、よく分散していることが観察された。

【0059】実施例14

前駆体の調製3によって得た球状の酸化ニッケル(NiO) 6.4gとイオン交換水20mLに1mmφジルコニアビーズ70gを加えて、遊星ミルで、200rpm、10分間粉碎処理をした。粉碎後、ジルコニアビーズを分離し、十分に洗浄して、NiOを全量回収したNiOスラリーを得た。このスラリーにメタケイ酸ナトリウム水溶液(Na_2SiO_3 , 100g/L as S

iO_2) 2.5mLを添加してよく攪拌した。このスラリーを攪拌しながら氷冷し、10%HClをゆっくり滴下し中和し、沈殿を生成させた。得られた沈殿を含む固形分を濾過、洗浄し、110℃で一晩乾燥することによって、Niに対して SiO_2 を5wt%混合させた酸化ニッケル粉末を得た。更に、これら乾燥物をメノウ乳鉢を用いて粉碎し、水素気流中500℃、10時間還元処理をした。還元後冷却し、5% O_2/N_2 ガスを50℃で1時間流通させ、還元したニッケルの安定化処理を行った。このようにして得られたニッケルの結晶子径は337Å(オングストローム)であり、平均粒径は0.44μmであった。又、走査型電子顕微鏡写真により粒子は球状かつ、よく分散していることが観察された。

【0060】実施例15

前駆体の調製3によって得た球状の酸化ニッケル(NiO) 6.4gとイオン交換水20mLに1mmφジルコニアビーズ70gを加えて、遊星ミルで、200rpm、10分間粉碎処理をした。粉碎後、ジルコニアビーズを分離し、十分に洗浄して、NiOを全量回収したNiOスラリーを得た。このスラリーにメタケイ酸ナトリウム水溶液(Na_2SiO_3 , 100g/L as SiO_2) 2.5mLを添加してよく攪拌した。このスラリーを攪拌しながら氷冷し、10%HClをゆっくり滴下し中和し、沈殿を生成させた。得られた沈殿を含む固形分を濾過、洗浄し、110℃で一晩乾燥することによって、Niに対して SiO_2 を5wt%混合させた酸化ニッケル粉末を得た。更に、これら乾燥物をメノウ乳鉢を用いて粉碎し、水素気流中700℃、5時間還元処理をした。還元後冷却し、5% O_2/N_2 ガスを50℃で1時間流通させ、還元したニッケルの安定化処理を行った。このようにして得られたニッケルの結晶子径は508Å(オングストローム)であり、平均粒径は0.42μmであった。又、走査型電子顕微鏡写真により粒子は球状かつ、よく分散していることが観察された。

【0061】実施例16

前駆体の調製3によって得た球状の酸化ニッケル(NiO) 6.4gとイオン交換水20mLに1mmφジルコニアビーズ70gを加えて、遊星ミルで、200rpm、10分間粉碎処理をした。粉碎後、ジルコニアビーズを分離し、十分に洗浄して、NiOを全量回収したNiOスラリーを得た。このスラリーにメタケイ酸ナトリウム水溶液(Na_2SiO_3 , 100g/L as SiO_2) 2.5mLを添加してよく攪拌した。このスラリーを攪拌しながら氷冷し、10%HClをゆっくり滴下し中和し、沈殿を生成させた。得られた沈殿を含む固形分を濾過、洗浄し、110℃で一晩乾燥することによって、Niに対して SiO_2 を5wt%混合させた酸化ニッケル粉末を得た。更に、これら乾燥物をメノウ乳鉢を用いて粉碎し、水素気流中1000℃、3時間還元処理をした。還元後冷却し、5% O_2/N_2 ガスを50℃

で1時間流通させ、還元したニッケルの安定化処理を行った。このようにして得られたニッケルの結晶子径は938 Å (オングストローム) であり、平均粒径は0.53 μmであった。又、走査型電子顕微鏡写真により粒子は球状かつ、よく分散していることが観察された。

【0062】実施例17

前駆体の調製3によって得た球状の酸化ニッケル(NiO) 6.4 gとイオン交換水20 mLに1 mmφジルコニアビーズ70 gを加えて、遊星ミルで、200 rpm、10分間粉碎処理をした。粉碎後、ジルコニアビーズを分離し、十分に洗浄して、NiOを全量回収したNiOスラリーを得た。このスラリーに硝酸アルミニウム水溶液(Al(NO₃)₃・5H₂O 5.0 g/L as Al₂O₃) 5.0 mLを添加してよく攪拌した。このスラリーを攪拌しながら氷冷し、2% NH₃をゆっくり滴下し中和し、沈殿を生成させた。得られた沈殿を含む固形分を濾過、洗浄し、110°Cで一晩乾燥することによって、Niに対してAl₂O₃を5 wt%混合させた酸化ニッケル粉末を得た。更に、これら乾燥物をメノウ乳鉢を用いて粉碎し、水素気流中300°C、10時間還元処理をした。還元後冷却し、5% O₂/N₂ガスを50°Cで1時間流通させ、還元したニッケルの安定化処理を行った。このようにして得られたニッケルの結晶子径は282 Å (オングストローム) であり、平均粒径は0.36 μmであった。又、走査型電子顕微鏡写真により粒子は球状かつ、よく分散していることが観察された。

【0063】実施例18

前駆体の調製3によって得た球状の酸化ニッケル(NiO) 6.4 gとイオン交換水20 mLに1 mmφジルコニアビーズ70 gを加えて、遊星ミルで、200 rpm、10分間粉碎処理をした。粉碎後、ジルコニアビーズを分離し、十分に洗浄して、NiOを全量回収したNiOスラリーを得た。このスラリーに硝酸アルミニウム水溶液(Al(NO₃)₃・5H₂O 5.0 g/L as Al₂O₃) 5.0 mLを添加してよく攪拌した。このスラリーを攪拌しながら氷冷し、2% NH₃をゆっくり滴下し中和し、沈殿を生成させた。得られた沈殿を含む固形分を濾過、洗浄し、110°Cで一晩乾燥することによって、Niに対してAl₂O₃を5 wt%混合させた酸化ニッケル粉末を得た。更に、これら乾燥物をメノウ乳鉢を用いて粉碎し、水素気流中500°C、10時間還元処理をした。還元後冷却し、5% O₂/N₂ガスを50°Cで1時間流通させ、還元したニッケルの安定化処理を行った。このようにして得られたニッケルの結晶子径は355 Å (オングストローム) であり、平均粒径は0.38 μmであった。又、走査型電子顕微鏡写真により粒子は球状かつ、よく分散していることが観察された。

【0064】実施例19

前駆体の調製3によって得た球状の酸化ニッケル(NiO) 6.4 gとイオン交換水20 mLに1 mmφジルコ

ニアビーズ70 gを加えて、遊星ミルで、200 rpm、10分間粉碎処理をした。粉碎後、ジルコニアビーズを分離し、十分に洗浄して、NiOを全量回収したNiOスラリーを得た。このスラリーに硝酸アルミニウム水溶液(Al(NO₃)₃・5H₂O 5.0 g/L as Al₂O₃) 5.0 mLを添加してよく攪拌した。このスラリーを攪拌しながら氷冷し、2% NH₃をゆっくり滴下し中和し、沈殿を生成させた。得られた沈殿を含む固形分を濾過、洗浄し、110°Cで一晩乾燥することによって、Niに対してAl₂O₃を5 wt%混合させた酸化ニッケル粉末を得た。更に、これら乾燥物をメノウ乳鉢を用いて粉碎し、水素気流中700°C、5時間還元処理をした。還元後冷却し、5% O₂/N₂ガスを50°Cで1時間流通させ、還元したニッケルの安定化処理を行った。このようにして得られたニッケルの結晶子径は621 Å (オングストローム) であり、平均粒径は0.42 μmであった。又、走査型電子顕微鏡写真により粒子は球状かつ、よく分散していることが観察された。

【0065】実施例20

前駆体の調製3によって得た球状の酸化ニッケル(NiO) 6.4 gとイオン交換水20 mLに1 mmφジルコニアビーズ70 gを加えて、遊星ミルで、200 rpm、10分間粉碎処理をした。粉碎後、ジルコニアビーズを分離し、十分に洗浄して、NiOを全量回収したNiOスラリーを得た。このスラリーに硝酸アルミニウム水溶液(Al(NO₃)₃・5H₂O 5.0 g/L as Al₂O₃) 5.0 mLを添加してよく攪拌した。このスラリーを攪拌しながら氷冷し、2% NH₃をゆっくり滴下し中和し、沈殿を生成させた。得られた沈殿を含む固形分を濾過、洗浄し、110°Cで一晩乾燥することによって、Niに対してAl₂O₃を5 wt%混合させた酸化ニッケル粉末を得た。更に、これら乾燥物をメノウ乳鉢を用いて粉碎し、水素気流中1000°C、3時間還元処理をした。還元後冷却し、5% O₂/N₂ガスを50°Cで1時間流通させ、還元したニッケルの安定化処理を行った。このようにして得られたニッケルの結晶子径は927 Å (オングストローム) であり、平均粒径は0.46 μmであった。又、走査型電子顕微鏡写真により粒子は球状かつ、よく分散していることが観察された。

【0066】実施例21

前駆体の調製3によって得た球状の酸化ニッケル(NiO) 6.4 gとイオン交換水20 mLに1 mmφジルコニアビーズ70 gを加えて、遊星ミルで、200 rpm、10分間粉碎処理をした。粉碎後、ジルコニアビーズを分離し、十分に洗浄して、NiOを全量回収したNiOスラリーを得た。このスラリーにメタケイ酸ナトリウム水溶液(Na₂SiO₃ 100 g/L as SiO₂) 2.5 mLを添加してよく攪拌した。このスラリーを攪拌しながら氷冷し、10% HClをゆっくり滴下し中和し、沈殿を生成させた。得られた沈殿を含む固

形分を濾過、洗浄し、110℃で一晩乾燥することによって、Niに対してSiO₂を5wt%混合させた酸化ニッケル粉末を得た。更に、これら乾燥物をメノウ乳鉢を用いて粉碎し、水素気流中300℃、10時間還元処理をした。還元後さらに、窒素気流中で900℃、3時間の加熱処理をした。その後冷却し、5%O₂/N₂ガスを50℃で1時間流通させ、還元したニッケルの安定化処理を行なった。このようにして得られたニッケルの結晶子径は912Å（オングストローム）であり、平均粒径は0.40μmであった。又、走査型電子顕微鏡写真により粒子は球状かつ、よく分散していることが観察された。

【0067】実施例22

前駆体の調製3によって得た球状の酸化ニッケル(NiO)6.4gとイオン交換水20mLに1mmφジルコニアビーズ70gを加えて、遊星ミルで、200rpm、10分間粉碎処理をした。粉碎後、ジルコニアビーズを分離し、十分に洗浄して、NiOを全量回収したNiOスラリーを得た。このスラリーにメタケイ酸ナトリウム水溶液(Na₂SiO₃、100g/L as SiO₂)2.5mLを添加してよく攪拌した。このスラリーを攪拌しながら氷冷し、10%HClをゆっくり滴下し中和し、沈殿を生成させた。得られた沈殿を含む固形分を濾過、洗浄し、110℃で一晩乾燥することによって、Niに対してSiO₂を5wt%混合させた酸化ニッケル粉末を得た。更に、これら乾燥物をメノウ乳鉢を用いて粉碎し、水素気流中300℃、10時間還元処理をした。還元後さらに、窒素気流中で1100℃、3時間の加熱処理をした。その後冷却し、5%O₂/N₂ガスを50℃で1時間流通させ、還元したニッケルの安定化処理を行なった。このようにして得られたニッケルの結晶子径は955Å（オングストローム）であり、平均粒径は0.37μmであった。又、走査型電子顕微鏡写真により粒子は球状かつ、よく分散していることが観察された。

【0068】実施例23

前駆体の調製3によって得た球状の酸化ニッケル(NiO)6.4gとイオン交換水20mLに1mmφジルコニアビーズ70gを加えて、遊星ミルで、200rpm、10分間粉碎処理をした。粉碎後、ジルコニアビーズを分離し、十分に洗浄して、NiOを全量回収したNiOスラリーを得た。このスラリーにメタケイ酸ナトリウム水溶液(Na₂SiO₃、100g/L as SiO₂)2.5mLを添加してよく攪拌した。このスラリーを攪拌しながら氷冷し、10%HClをゆっくり滴下し中和し、沈殿を生成させた。得られた沈殿を含む固形分を濾過、洗浄し、110℃で一晩乾燥することによって、Niに対してSiO₂を5wt%混合させた酸化ニッケル粉末を得た。更に、これら乾燥物をメノウ乳鉢を用いて粉碎し、水素気流中300℃、10時間還元処

理をした。還元後さらに、窒素気流中で1500℃、3時間の加熱処理をした。その後冷却し、5%O₂/N₂ガスを50℃で1時間流通させ、還元したニッケルの安定化処理を行なった。このようにして得られたニッケルの結晶子径は972Å（オングストローム）であり、平均粒径は0.51μmであった。又、走査型電子顕微鏡写真により粒子は球状かつ、よく分散していることが観察された。

【0069】実施例24

前駆体の調製3によって得た球状の酸化ニッケル(NiO)6.4gとイオン交換水20mLに1mmφジルコニアビーズ70gを加えて、遊星ミルで、200rpm、10分間粉碎処理をした。粉碎後、ジルコニアビーズを分離し、十分に洗浄して、NiOを全量回収したNiOスラリーを得た。このスラリーに硝酸アルミニウム水溶液(Al(NO₃)₃、50g/L as Al₂O₃)5.0mLを添加してよく攪拌した。このスラリーを攪拌しながら氷冷し、2%NH₃をゆっくり滴下し中和し、沈殿を生成させた。得られた沈殿を含む固形分を濾過、洗浄し、110℃で一晩乾燥することによって、Niに対してAl₂O₃を5wt%混合させた酸化ニッケル粉末を得た。更に、これら乾燥物をメノウ乳鉢を用いて粉碎し、水素気流中300℃、10時間還元処理をした。還元後さらに、窒素気流中で900℃、3時間の加熱処理をした。その後冷却し、5%O₂/N₂ガスを50℃で1時間流通させ、還元したニッケルの安定化処理を行なった。このようにして得られたニッケルの結晶子径は923Å（オングストローム）であり、平均粒径は0.51μmであった。又、走査型電子顕微鏡写真により粒子は球状かつ、よく分散していることが観察された。

【0070】実施例25

前駆体の調製3によって得た球状の酸化ニッケル(NiO)6.4gとイオン交換水20mLに1mmφジルコニアビーズ70gを加えて、遊星ミルで、200rpm、10分間粉碎処理をした。粉碎後、ジルコニアビーズを分離し、十分に洗浄して、NiOを全量回収したNiOスラリーを得た。このスラリーに硝酸アルミニウム水溶液(Al(NO₃)₃、50g/L as Al₂O₃)5.0mLを添加してよく攪拌した。このスラリーを攪拌しながら氷冷し、2%NH₃をゆっくり滴下し中和し、沈殿を生成させた。得られた沈殿を含む固形分を濾過、洗浄し、110℃で一晩乾燥することによって、Niに対してAl₂O₃を5wt%混合させた酸化ニッケル粉末を得た。更に、これら乾燥物をメノウ乳鉢を用いて粉碎し、水素気流中300℃、10時間還元処理をした。還元後さらに、窒素気流中で1100℃、3時間の加熱処理をした。その後冷却し、5%O₂/N₂ガスを50℃で1時間流通させ、還元したニッケルの安定化処理を行なった。このようにして得られたニッケル

の結晶子径は945 Å (オングストローム) であり、平均粒径は0.38 μmであった。又、走査型電子顕微鏡写真により粒子は球状かつ、よく分散していることが観察された。

【0071】実施例26

前駆体の調製3によって得た球状の酸化ニッケル (NiO) 6.4 g とイオン交換水20 mL に1 mm φ ジルコニアビーズ70 g を加えて、遊星ミルで、200 rpm、10分間粉碎処理をした。粉碎後、ジルコニアビーズを分離し、十分に洗浄して、NiOを全量回収したNiOスラリーを得た。このスラリーに硝酸アルミニウム水溶液 (Al(NO₃)₃ 50 g/L as Al₂O₃) 5.0 mL を添加してよく攪拌した。このスラリーを攪拌しながら氷冷し、2% NH₃ をゆっくり滴下し中和し、沈殿を生成させた。得られた沈殿を含む固形分を濾過、洗浄し、110℃で一晩乾燥することによって、Niに対してAl₂O₃を5 wt %混合させた酸化ニッケル粉末を得た。更に、これら乾燥物をメノウ乳鉢を用いて粉碎し、水素気流中300℃、10時間還元処理をした。還元後さらに、窒素気流中で1500℃、3時間の加熱処理をした。その後冷却し、5% O₂/N₂ガスを50℃で1時間流通させ、還元したニッケルの安定化処理を行なった。このようにして得られたニッケルの結晶子径は977 Å (オングストローム) であり、平均粒径は0.66 μmであった。又、走査型電子顕微鏡写真により粒子は球状かつ、よく分散していることが観察された。

【0072】実施例27

前駆体の調製3によって得た球状の酸化ニッケル (NiO) 6.4 g とイオン交換水20 mL に1 mm φ ジルコニアビーズ70 g を加えて、遊星ミルで、200 rpm、10分間粉碎処理をした。粉碎後、ジルコニアビーズを分離し、十分に洗浄して、NiOを全量回収したNiOスラリーを得た。このスラリーを攪拌しながら氷冷し、メタケイ酸ナトリウム水溶液 (Na₂SiO₃ 100 g/L as SiO₂) 2.5 mL にイオン交換水を加え50 mL とした水溶液と、10% HCl 水溶液とを同時にゆっくり滴下し中和し、沈殿を生成させた。このとき、スラリーのpHが3~4になるように2液の滴下スピードをコントロールした。得られた沈殿を含む固形分を濾過、洗浄し、110℃で一晩乾燥することによって、Niに対してSiO₂を5 wt %混合させた酸化ニッケル粉末を得た。更に、これら乾燥物をメノウ乳鉢を用いて粉碎し、水素気流中900℃、3時間還元処理をした。還元後冷却し、5% O₂/N₂ガスを50℃で1時間流通させ、還元したニッケルの安定化処理を行なった。このようにして得られたニッケルの結晶子径は889 Å (オングストローム) であり、平均粒径は0.49 μmであった。又、走査型電子顕微鏡写真により粒子は球状かつ、よく分散していることが観

察された。

【0073】実施例28

前駆体の調製3によって得た球状の酸化ニッケル (NiO) 6.4 g とイオン交換水20 mL に1 mm φ ジルコニアビーズ70 g を加えて、遊星ミルで、200 rpm、10分間粉碎処理をした。粉碎後、ジルコニアビーズを分離し、十分に洗浄して、NiOを全量回収したNiOスラリーを得た。このスラリーにメタケイ酸ナトリウム水溶液 (Na₂SiO₃ 100 g/L as SiO₂) 2.5 mL を添加し、よく攪拌した後、スプレードライヤーで乾燥し、Niに対してSiO₂を5 wt %混合させた酸化ニッケル粉末を得た。更に、これら乾燥物をメノウ乳鉢を用いて粉碎し、大気中500℃、3時間の加熱処理をした後、水素気流中900℃、3時間還元処理をした。還元後冷却し、5% O₂/N₂ガスを50℃で1時間流通させ、還元したニッケルの安定化処理を行なった。このようにして得られたニッケルの結晶子径は915 Å (オングストローム) であり、平均粒径は0.40 μmであった。又、走査型電子顕微鏡写真により粒子は球状かつ、よく分散していることが観察された。

【0074】実施例29

前駆体の調製3によって得た球状の酸化ニッケル (NiO) 6.4 g とイオン交換水20 mL に1 mm φ ジルコニアビーズ70 g を加えて、遊星ミルで、200 rpm、10分間粉碎処理をした。別に、富士シリシア化学(株)製、微細シリカ、サイロイド404 0.25 g とイオン交換水20 mL に1 mm φ ジルコニアビーズ70 g を加えて、遊星ミルで、200 rpm、60分間粉碎処理をした。粉碎後、ジルコニアビーズを分離し、十分に洗浄して、NiOおよびSiO₂を全量回収したそれぞれのスラリーを得た。こうして得られたスラリーを混合し、十分に攪拌した。次にこれらを濾過洗浄し、110℃で一晩乾燥することによって、Niに対してSiO₂を5 wt %混合させた酸化ニッケル粉末を得た。更に、これら乾燥物をメノウ乳鉢を用いて粉碎し、水素気流中900℃、3時間還元処理をした。還元後冷却し、5% O₂/N₂ガスを50℃で1時間流通させ、還元したニッケルの安定化処理を行なった。このようにして得られたニッケルの結晶子径は929 Å (オングストローム) であり、平均粒径は0.63 μmであった。又、走査型電子顕微鏡写真により粒子は球状かつ、よく分散していることが観察された。

【0075】実施例30

前駆体の調製3によって得た球状の酸化ニッケル (NiO) 6.4 g とイオン交換水20 mL に1 mm φ ジルコニアビーズ70 g を加えて、遊星ミルで、200 rpm、10分間粉碎処理をした。粉碎後、ジルコニアビーズを分離し、十分に洗浄して、NiOを全量回収したNiOスラリーを得た。このスラリーに2% NH₃ 水を添

加して攪拌した。このスラリーを攪拌しながら氷冷し、硝酸アルミニウム水溶液 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 3.50 g/L as Al_2O_3) 5.0 ml にイオン交換水を加え 50 ml とした水溶液をゆっくり滴下し中和し、沈殿を生成させた。得られた沈殿を含む固形分を濾過、洗浄し、110℃で一晩乾燥することによって、Ni に対して Al_2O_3 を 5 wt% 混合させた酸化ニッケル粉末を得た。更に、これら乾燥物をメノウ乳鉢を用いて粉碎し、水素気流中 900℃、3 時間還元処理をした。還元後冷却し、5% O_2/N_2 ガスを 50℃ で 1 時間流通させ、還元したニッケルの安定化処理を行なった。このようにして得られたニッケルの結晶子径は 903 Å (オンゲストローム) であり、平均粒径は 0.56 μm であった。又、走査型電子顕微鏡写真により粒子は球状かつ、よく分散していることが観察された。

【0076】実施例 31

前駆体の調製 3 によって得た球状の酸化ニッケル (NiO) 6.4 g とイオン交換水 20 ml に 1 mm φ ジルコニアビーズ 70 g を加えて、遊星ミルで、200 rpm、10 分間粉碎処理をした。粉碎後、ジルコニアビーズを分離し、十分に洗浄して、NiO を全量回収した NiO スラリーを得た。このスラリーを攪拌しながら氷冷し、硝酸アルミニウム水溶液 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 3.50 g/L as Al_2O_3) 5.0 ml にイオン交換水を加え 50 ml とした水溶液と、2% NH_3 水溶液とを同時にゆっくり滴下し中和し、沈殿を生成させた。このとき、スラリーの pH が 7~8 になるように 2 液の滴下スピードをコントロールした。得られた沈殿を含む固形分を濾過、洗浄し、110℃で一晩乾燥することによって、Ni に対して Al_2O_3 を 5 wt% 混合させた酸化ニッケル粉末を得た。更に、これら乾燥物をメノウ乳鉢を用いて粉碎し、水素気流中 900℃、3 時間還元処理をした。還元後冷却し、5% O_2/N_2 ガスを 50℃ で 1 時間流通させ、還元したニッケルの安定化処理を行なった。このようにして得られたニッケルの結晶子径は 900 Å (オンゲストローム) であり、平均粒径は 0.48 μm であった。又、走査型電子顕微鏡写真により粒子は球状かつ、よく分散していることが観察された。

【0077】実施例 32

前駆体の調製 3 によって得た球状の酸化ニッケル (NiO) 6.4 g とイオン交換水 20 ml に 1 mm φ ジルコニアビーズ 70 g を加えて、遊星ミルで、200 rpm、10 分間粉碎処理をした。粉碎後、ジルコニアビーズを分離し、十分に洗浄して、NiO を全量回収した NiO スラリーを得た。このスラリーに硝酸アルミニウム水溶液 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 3.50 g/L as Al_2O_3) 5.0 ml を添加しよく攪拌した後、スプレードライヤーで乾燥し、Ni に対して Al_2O_3 を 5 wt% 混合させた酸化ニッケル粉末を得た。更に、これら乾燥物をメノウ乳鉢を用いて粉碎し、大気中 500℃、3 時

間の加熱処理をした後、水素気流中 900℃、3 時間還元処理をした。還元後冷却し、5% O_2/N_2 ガスを 50℃ で 1 時間流通させ、還元したニッケルの安定化処理を行なった。このようにして得られたニッケルの結晶子径は 916 Å (オンゲストローム) であり、平均粒径は 0.36 μm であった。又、走査型電子顕微鏡写真により粒子は球状かつ、よく分散していることが観察された。

【0078】実施例 33

前駆体の調製 3 によって得た球状の酸化ニッケル (NiO) 6.4 g とイオン交換水 20 ml に 1 mm φ ジルコニアビーズ 70 g を加えて、遊星ミルで、200 rpm、10 分間粉碎処理をした。別に、住友化学工業 (株) 製、微細アルミナ、AM-27 0.25 g とイオン交換水 20 ml に 1 mm φ ジルコニアビーズ 70 g を加えて、遊星ミルで、200 rpm、60 分間粉碎処理をした。粉碎後、ジルコニアビーズを分離し、十分に洗浄して、NiO および Al_2O_3 を全量回収したそれぞれのスラリーを得た。こうして得られたスラリーを混合し、十分に攪拌した。次にこれらを濾過洗浄し、110℃で一晩乾燥することによって、Ni に対して Al_2O_3 を 5 wt% 混合させた酸化ニッケル粉末を得た。更に、これら乾燥物をメノウ乳鉢を用いて粉碎し、水素気流中 900℃、3 時間還元処理をした。還元後冷却し、5% O_2/N_2 ガスを 50℃ で 1 時間流通させ、還元したニッケルの安定化処理を行なった。このようにして得られたニッケルの結晶子径は 933 Å (オンゲストローム) であり、平均粒径は 0.52 μm であった。又、走査型電子顕微鏡写真により粒子は球状かつ、よく分散していることが観察された。

【0079】実施例 34

前駆体の調製 3 によって得た球状の酸化ニッケル (NiO) 6.4 g とイオン交換水 20 ml に 1 mm φ ジルコニアビーズ 70 g を加えて、遊星ミルで、200 rpm、10 分間粉碎処理をした。粉碎後、ジルコニアビーズを分離し、十分に洗浄して、NiO を全量回収した NiO スラリーを得た。このスラリーにメタケイ酸ナトリウム水溶液 (Na_2SiO_3 100 g/L as SiO_2) 2.5 ml を添加してよく攪拌した。このスラリーを攪拌しながら氷冷し、10% HCl をゆっくり滴下し中和し、沈殿を生成させた。得られた沈殿を含む固形分を濾過、洗浄し、110℃で一晩乾燥することによって、Ni に対して SiO_2 を 5 wt% 混合させた酸化ニッケル粉末を得た。更に、これら乾燥物をメノウ乳鉢を用いて粉碎し、水素気流中 900℃、3 時間還元処理をした。還元後冷却し、5% O_2/N_2 ガスを 50℃ で 1 時間流通させ、還元したニッケルの安定化処理を行なった。次に、これらをメノウ乳鉢を用いて粉碎し、20% 水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬し液温を 80℃~90℃ として 30 分間攪拌した後、濾過、水洗し乾燥し

た。この操作を2回繰り返して SiO_2 を除去した。このとき残存 SiO_2 量は Ni に対して0.28wt%であった。又、このようにして得られたニッケルの結晶子径は911Å（オングストローム）であり、平均粒径は0.42μmであった。又、走査型電子顕微鏡写真により粒子は球状かつ、よく分散していることが観察された。

【0080】実施例35

前駆体の調製3によって得た球状の酸化ニッケル（ NiO ）6.4gとイオン交換水20mLに1mmφジルコニアビーズ70gを加えて、遊星ミルで、200rpm、10分間粉碎処理をした。粉碎後、ジルコニアビーズを分離し、十分に洗浄して、 NiO を全量回収した NiO スラリーを得た。このスラリーに硝酸アルミニウム水溶液（ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 50g/L as Al_2O_3 ）5.0mlを添加してよく攪拌した。このスラリーを攪拌しながら氷冷し、2% NH_3 をゆっくり滴下し中和し、沈殿を生成させた。得られた沈殿を含む固形分を濾過、洗浄し、110℃で一晩乾燥することによって、 Ni に対して Al_2O_3 を5wt%混合させた酸化ニッケル粉末を得た。更に、これら乾燥物をメノウ乳鉢を用いて粉碎し、水素気流中900℃、3時間還元処理をした。還元後冷却し、5% O_2/N_2 ガスを50℃で1時間流通させ、還元したニッケルの安定化処理を行なった。次に、これらをメノウ乳鉢を用いて粉碎し、10%塩酸水溶液中に浸漬し30分間攪拌した後、濾過、水洗し乾燥した。この操作を2回繰り返して Al_2O_3 を除去した。このとき残存 Al_2O_3 量は Ni に対して0.15wt%であった。又、このようにして得られたニッケルの結晶子径は925Å（オングストローム）であり、平均粒径は0.39μmであった。又、走査型電子顕微鏡写真により粒子は球状かつ、よく分散していることが観察された。

【0081】実施例36

前駆体の調製3によって得た球状の酸化ニッケル（ NiO ）6.4gとイオン交換水20mLに1mmφジルコニアビーズ70gを加えて、遊星ミルで、200rpm、10分間粉碎処理をした。粉碎後、ジルコニアビーズを分離し、十分に洗浄して、 NiO を全量回収した NiO スラリーを得た。このスラリーに硝酸アルミニウム水溶液（ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 50g/L as Al_2O_3 ）5.0mlを添加してよく攪拌した。このスラリーを攪拌しながら氷冷し、2% NH_3 をゆっくり滴下し中和し、沈殿を生成させた。得られた沈殿を含む固形分を濾過、洗浄し、110℃で一晩乾燥することによって、 Ni に対して Al_2O_3 を5wt%混合させた酸化ニッケル粉末を得た。更に、これら乾燥物をメノウ乳鉢を用いて粉碎し、水素気流中900℃、3時間還元処理をした。還元後冷却し、5% O_2/N_2 ガスを50℃で1時間流通させ、還元したニッケルの安定化処理を行な

った。次に、これらをメノウ乳鉢を用いて粉碎し、20%水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬し液温を80℃～90℃として30分間攪拌した後、濾過、水洗し乾燥した。この操作を2回繰り返して Al_2O_3 を除去した。このとき残存 Al_2O_3 量は Ni に対して0.12wt%であった。又、このようにして得られたニッケルの結晶子径は918Å（オングストローム）であり、平均粒径は0.35μmであった。又、走査型電子顕微鏡写真により粒子は球状かつ、よく分散していることが観察された。

【0082】比較例1

前駆体の調製1によって得た球状ニッケル（ Ni ）を、 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ （ $n \geq 0$ ）、又は $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ （ $n \geq 0$ ）などの化合物と混合せずして、水素気流中900℃、3時間還元処理をした。還元後冷却し、5% O_2/N_2 ガスを50℃で、1時間流通させ、還元したニッケルの安定化処理を行なった。このようにして得られたニッケルの結晶子径は985Å（オングストローム）であり、平均粒径は22.82μmであった。また、走査型電子顕微鏡写真により粒子は非球状で融着、巨大化していることが観察された。

【0083】比較例2

前駆体の調製2によって得た球状の塩基性炭酸ニッケル（以下 NiBC と記す。43% as Ni ）を、 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ （ $n \geq 0$ ）、又は $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ （ $n \geq 0$ ）などの化合物と混合せずして水素気流中900℃、3時間還元処理をした。還元後冷却し、5% O_2/N_2 ガスを50℃で、1時間流通させ、還元したニッケルの安定化処理を行なった。このようにして得られたニッケルの結晶子径は995Å（オングストローム）であり、平均粒径は18.35μmであった。また、走査型電子顕微鏡写真により粒子は非球状で融着、巨大化していることが観察された。

【0084】比較例3

前駆体の調製3によって得た球状の酸化ニッケル（ NiO ）を、 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ （ $n \geq 0$ ）、又は $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ （ $n \geq 0$ ）などの化合物と混合せずして水素気流中900℃、3時間還元処理をした。還元後冷却し、5% O_2/N_2 ガスを50℃で、1時間流通させ、還元したニッケルの安定化処理を行なった。このようにして得られたニッケルの結晶子径は983Å（オングストローム）であり、平均粒径は33.62μmであった。また、走査型電子顕微鏡写真により粒子は非球状で融着、巨大化していることが観察された。

【0085】実施例1～36、及び比較例1～3で得られた結果をまとめて表1の1および表2の2に示す。表1の1および表2の2において、 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ （ $n \geq 0$ ）、又は $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ （ $n \geq 0$ ）などの化合物の混合方法について、実施例1～26、実施例34～36で示した方法を通常中和法、実施例30で示

した方法を逆中和法、実施例27および実施例31で示した方法を同時中和法、実施例28および実施例32で示した方法をスプレードライヤー法、実施例29および実施例33で示した方法を粉体混合法とそれぞれ表示する。残存 SiO_2 、 Al_2O_3 については、実施例34～36は分析の結果を示したが、他の実施例については分析は実施していない。走査型電子顕微鏡写真による観察は、粒子が融着し、巨大化したものを×、粒子の球状が維持され融着が少なく、また分散の良好なものを△、粒子の球状性が維持され融着がなく、又分散にすぐれたものを○として、3段階で表示した。

【0086】尚、平均粒径は堀場製作所製のレーザー回折式粒度分布測定装置LA-500を用いて測定した。

結晶子径は理学電機製のX線回折装置RAD-IIC型を用いてScherrer法により求めた。走査型電子顕微鏡写真は日本電子製、JSM-840F型を用いて観察した。また、 SiO_2 および Al_2O_3 の分析はICPを用いて行なった。

【図面の簡単な説明】

【図1】は、実施例34において得られたニッケル粒子の走査型電子顕微鏡写真である。

【図2】は、実施例35において得られたニッケル粒子の走査型電子顕微鏡写真である。

【図3】は、実施例36において得られたニッケル粒子の走査型電子顕微鏡写真である。

【表1の1】

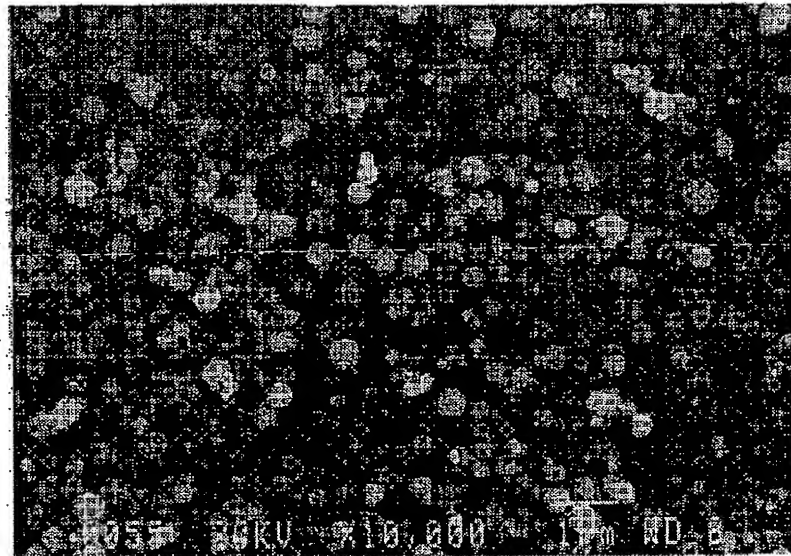
実施例	球状前駆体	添加物混合方法	混合添加物種類	混合添加物量 (%)	加熱処理温度 (°C)		酸又は7%処理	ニッケルメタルの性状			
					H ₂ 中	N ₂ 中		添加物量(%)	結晶子径(Å)	平均粒径(μm)	SEM
実施例1	Ni	通常中和法	SiO ₂	6	900	なし	なし	—	885	0.42	○
実施例2	NiBC	通常中和法	SiO ₂	5	900	なし	なし	—	910	0.39	○
実施例3	NiO	通常中和法	SiO ₂	5	900	なし	なし	—	893	0.45	○
実施例4	Ni	通常中和法	Al ₂ O ₃	5	900	なし	なし	—	896	0.38	○
実施例5	NiBC	通常中和法	Al ₂ O ₃	5	900	なし	なし	—	921	0.40	○
実施例6	NiO	通常中和法	Al ₂ O ₃	5	900	なし	なし	—	922	0.51	○
実施例7	NiO	通常中和法	SiO ₂	3	900	なし	なし	—	933	0.63	△
実施例8	NiO	通常中和法	SiO ₂	10	900	なし	なし	—	905	0.45	○
実施例9	NiO	通常中和法	SiO ₂	20	900	なし	なし	—	875	0.38	○
実施例10	NiO	通常中和法	Al ₂ O ₃	3	900	なし	なし	—	929	0.65	△
実施例11	NiO	通常中和法	Al ₂ O ₃	10	900	なし	なし	—	910	0.35	○
実施例12	NiO	通常中和法	Al ₂ O ₃	20	900	なし	なし	—	881	0.35	○
実施例13	NiO	通常中和法	SiO ₂	5	300	なし	なし	—	220	0.39	○
実施例14	NiO	通常中和法	SiO ₂	5	500	なし	なし	—	337	0.44	○
実施例15	NiO	通常中和法	SiO ₂	5	700	なし	なし	—	508	0.42	○
実施例16	NiO	通常中和法	SiO ₂	5	1000	なし	なし	—	938	0.53	○
実施例17	NiO	通常中和法	Al ₂ O ₃	5	300	なし	なし	—	282	0.36	○
実施例18	NiO	通常中和法	Al ₂ O ₃	5	500	なし	なし	—	355	0.38	○
実施例19	NiO	通常中和法	Al ₂ O ₃	5	700	なし	なし	—	621	0.42	○
実施例20	NiO	通常中和法	Al ₂ O ₃	5	1000	なし	なし	—	927	0.46	○

【表1の2】

実施例	球状 前駆体	添加物 混合方法	混合添加物		加熱処理温度 (°C)		酸又は 7%処理	ニッケルメタルの性状			
			種類	量 (%)	F2中	N2中		添加物量 (%)	結晶子径 (Å)	平均粒径 (μm)	SEM
実施例 21	NiO	通常中和法	SiO ₂	5	300	900	なし	—	912	0.40	○
実施例 22	NiO	通常中和法	SiO ₂	5	300	1100	なし	—	955	0.37	○
実施例 23	NiO	通常中和法	SiO ₂	5	300	1600	なし	—	972	0.51	○
実施例 24	NiO	通常中和法	Al ₂ O ₃	5	300	900	なし	—	923	0.51	○
実施例 25	NiO	通常中和法	Al ₂ O ₃	5	300	1100	なし	—	945	0.38	○
実施例 26	NiO	通常中和法	Al ₂ O ₃	5	300	1600	なし	—	977	0.66	△
実施例 27	NiO	同時中和法	SiO ₂	5	900	なし	なし	—	889	0.49	○
実施例 28	NiO	スプレッド 作法	SiO ₂	5	900	なし	なし	—	915	0.40	○
実施例 29	NiO	粉体混合法	SiO ₂	5	900	なし	なし	—	929	0.63	△
実施例 30	NiO	逆中和法	Al ₂ O ₃	5	900	なし	なし	—	903	0.56	○
実施例 31	NiO	同時中和法	Al ₂ O ₃	5	900	なし	なし	—	900	0.48	○
実施例 32	NiO	スプレッド 作法	Al ₂ O ₃	5	900	なし	なし	—	916	0.36	○
実施例 33	NiO	粉体混合法	Al ₂ O ₃	5	900	なし	なし	—	933	0.52	○
実施例 34	NiO	通常中和法	SiO ₂	5	900	なし	NaOH	0.28	911	0.42	○
実施例 35	NiO	通常中和法	Al ₂ O ₃	5	900	なし	HCl	0.15	925	0.39	○
実施例 36	NiO	通常中和法	Al ₂ O ₃	5	900	なし	NaOH	0.12	918	0.35	○
比較例 1	Ni	—	—	—	900	なし	なし	—	986	22.82	×
比較例 2	NiBC	—	—	—	900	なし	なし	—	995	18.35	×
比較例 3	NiO	—	—	—	900	なし	なし	—	983	33.62	×

【図1】

図面代用写真



【図2】

図面代用写真

